

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-47840

⑮ Int. Cl.⁵C 08 G 77/14
77/20
77/26
C 08 J 3/14

識別記号

NUG
NUJ
CFH

庁内整理番号

6609-4 J
6609-4 J
7918-4 F

⑬ 公開 平成3年(1991)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁)

⑭ 発明の名称 球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及びその製造方法

⑰ 特 願 平1-310788

⑱ 出 願 平1(1989)12月1日

優先権主張 ⑳ 平1(1989)4月18日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 平1-98422

⑲ 発 明 者 寺 江 信 幸 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 井 口 良 範 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 須 藤 雅 則 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学工業株式会社シリ
コン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明細書

1. 発明の名称

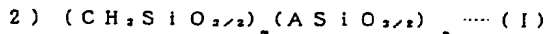
球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及
びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(但し、Aはアミノ基、エポキシ基及びビニル基
の中から選ばれる基、又はそれらの官能性基を少
くとも1つ有する一価の有機基、 $n/(m+n)$
は0.001~0.400であり、m及びnは正
の整数である。)で表されることを特徴とする球
状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子。



(但し、 $n/(m+n)$ は0.001~0.400
であり、m及びnは正の整数である。)で表さ
れる球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子
の製造方法であって、一般式
 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3 \cdots (III)$ で表されるメチルト

リアルコキシラン及びその部分加水分解物から
なる群から選択された少なくとも1種と、一般式
 $\text{ASi}(\text{OR})_3 \cdots (III)$ で表されるオルガノトリ
アルコキシラン及びその部分加水分解物からな
る群から選択された少なくとも1種との混合物から
なる原料を、アルカリ性物質を含む水溶液中で
加水分解縮合させた後中和し乾燥することを特徴
とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒
子の製造方法(但し、一般式(I)及び一般式
(II)中のAは、アミノ基、エポキシ基及びビニ
ル基の中から選ばれる基、又はそれらの官能性基
を少なくとも1つ有する一価の有機基であり、一般
式(II)及び(III)中のRは炭素原子数1~4の
アルキル基である)。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリオルガノシルセスキオキサン及び
その製造方法に関し、特に、官能性の有機基を有
する球状ポリオルガノシルセスキオキサン及びそ
の製造方法に関する。

《従来の技術》

自由流動性に優れたポリメチルシルセスキオキサン微粉末及びその製造方法については公知であり、ゴム、プラスチック、塗料、インク、化粧品などの分野において潤滑性、撥水性、防汚性、離型性、応力緩和等の向上の目的で使用されている（例えば特開昭61-159427号、同61-159461号、同61-159463号、同61-159467号、同61-159754号、同61-159474号、同62-121093号、同62-128162号、同62-202325号、同62-215646号、同62-232448号、同62-232476号、同62-233248号、同62-238792号、同62-259304号、同63-8461号、同63-10662号、同63-15848号、同63-15849号、同63-17958号、同63-283908号、同63-39929号、同63-58450号公報参照）。

これらのポリメチルシルセスキオキサン粉末は、

形状が球状であるため、合成樹脂の充填剤及び添加剤として、例えば合成樹脂フィルム、紙等のすべり性付与や離型性付与剤として用いられ、特に粒径分布が極めて狭いことから、塗料等においてその薄膜の厚さが厳しく管理されるような用途に適しているとされている。しかしながら、これらの諸特性を付与する目的で、ゴム、プラスチック等上記のポリメチルシルセスキオキサン微粉末を配合しても、ベースであるゴムやプラスチック等とポリメチルシルセスキオキサンとの間に親和性がないため、得られるゴムやプラスチック等に付与される前記諸特性の耐久性が十分ではないという欠点を有している。

一方、上記ポリメチルシルセスキオキサン微粉末の代わりに、表面処理して官能性を付与した微粒子シリカを使用することも行われている。

このような官能性を有する微粉末としては、例えば、微粒子シリカの表面にシラザン処理によってビニル基を結合させたものがあるが、この微粉末にはアンモニアの残留による臭い及び触媒活性

の低下があるという問題がある。又、微粒子シリカに有機溶媒中で水及び酸触媒の存在下でオルガノトリアルコキシシランを滴下して表面変性させた微粒子シリカも知られている（特開昭62-72515号公報参照）。しかしながらこの場合には、表面変性する際に大量の有機溶媒が排出されるほか、処理に費やす時間も非常に長いという不利がある。

何れにしても、微粒子シリカの表面変性だけでは、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を使用した場合に得られる優れた潤滑性、撥水性、離型性、応力緩和向上等の特性は得られない。

そこで、上記ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を使用した場合に得られる諸特性の持続性を向上させる方法の開発が望まれていた。

本発明者等は従来の係る欠点を解決すべく鋭意検討した結果、ポリメチルシルセスキオキサン球状粒子にアミノ基、エポキシ基及びビニル基の何れかの基を導入することにより、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を使用することにより得ら

れる諸特性の持続性を著しく改善することができるとを見出し本発明に到達した。

《発明が解決しようとする問題点》

従って本発明の第1の目的は、優れた潤滑性、撥水性、離型性、応力緩和向上等の諸特性を長期にわたり持続させることのできる新規なポリオルガノシルセスキオキサン球状微粒子を提供することにある。

本発明の第2の目的は、上記新規なポリオルガノシルセスキオキサン球状微粒子の製造方法を提供することにある。

《課題を解決するための手段》

本発明の上記の諸目的は一般式



（但し、Aはアミノ基、エポキシ基及びビニル基から選ばれる基、又はそれらの官能性基を少なくとも1つ有する一価の有機基、 $n/(m+n)$ は0.001~0.400であり、m及びnは正の整数である。）で示されることを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子及びその製造

方法によって達成された。

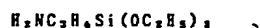
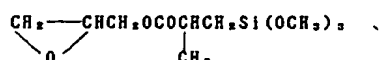
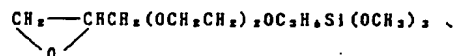
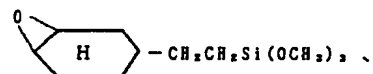
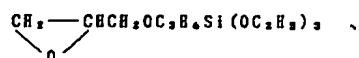
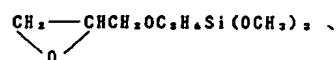
本発明で得られるポリオルガノシルセスキオキサン球状微粒子は、一般式

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$: (Ⅱ) で表されるメチルトリアルコキシシラン及びその部分加水分解物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物と、一般式 $\text{ASi}(\text{OR})_3$: (Ⅲ) で表されるオルガノトリアルコキシシラン及びその部分加水分解物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物との混合物を原料として製造される。但し、一般式 (Ⅱ) 及び (Ⅲ) 中の R は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基である。

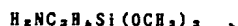
上記のアルコキシシランは、相当するトリクロロシランを適当なアルコールでアルコキシ化することにより容易に得られる。

一般式 (Ⅱ) で表されるメチルトリアルコキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等を挙げることができ、一般式 (Ⅲ) で表されるオルガ

ノトリアルコキシシランの具体例としては例えば次のケイ素化合物を挙げるができる。



7



ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン。

又、これらのアルコキシシランの部分加水分解物は、対応するアルコキシシランを完全に加水分解するに要する理論量より少量の水を存在させることにより容易に得ることができる。

本発明の一般式 (Ⅰ) で示されるポリオルガノシルセスキオキサン微粒子は、一般式 (Ⅱ) で示されるメチルトリアルコキシシラン及びその部分加水分解物とからなる群から選択される少なくとも1種の化合物 (以下、メチルトリアルコキシシランと略す) と、一般式 (Ⅲ) で示されるオルガノトリアルコキシシラン及びその部分加水分解物とからなる群から選択される少なくとも1種の化合物 (以下、オルガノトリアルコキシシランと略す) とを目的とするモル比に応じて混合した原料 (以下この混合物を「原料であるアルコキシシラン」と略す) を、アルカリ性又は酸性物質を含む水溶液中で加水分解・縮合させた後中和し乾燥す

8

ることにより得られる。

一般式 (Ⅰ) において、A 基のモル分率 $n/(m+n)$ は、0.001 ~ 0.400 であり、特に 0.005 ~ 0.200 であることが好ましい。

A 基のモル分率が 0.001 以下の場合には、A 基に起因する反応性の機能が現れないため、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子使用によって生ずる優れた潤滑性等の持続性を改善することができず、0.400 以上の場合にはメチル基による潤滑性、撥水性、離型性などの特性が損なわれるので好ましくない。

前記本発明の反応で使用されるアルカリ性物質は、加水分解・縮合反応のためのアルカリ触媒であり、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム (いずれも結晶水を有するものを含む) 等のアルカリ金属炭酸塩、アンモニア又はモノメチルアミ

9

10

ン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン等のアミン類を使用することができる。

これらの内、特に水への溶解性、触媒活性及び目的とする球状の微粒子を効率良く得る点から、アルカリ金属水酸化物及びアンモニアが有利である。アンモニアとしては、一般に市販されているアンモニア水溶液（濃度28%）を使用することができる。アルカリ触媒としてアルカリ金属水酸化物を含む水溶液を用いる場合の触媒濃度は、0.01~0.20mol/kgの範囲が好ましい。

0.01mol/kg以下では粒子同志の融合が起こりゲル化するし、0.2mol/kg以上ではアルカリ性が強すぎるため加水分解速度が速くなりすぎて、不定形ゲル体が生成するので好ましくない。

加水分解・縮合反応は、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液中に一般式(Ⅱ)又は(Ⅲ)で示される前記アルコキシシランを攪拌しながら滴下することにより行う。反応温度は特に制限されるも

のではないが0~80℃程度が好ましく、特に5~50℃が好ましい。0℃以下では氷結する場合があり、80℃よりも高温では加水分解速度が速すぎて不定形ゲル体の生成が起こり易くなるので好ましくない。

反応の際の攪拌は特に制限されるものではないが、ホモジナイザーのような剪断力の大きな攪拌を行った場合には粒子同志の衝突により不定形ゲル体が生成するため好ましくない。従って、攪拌羽根による10~1,000rpm程度の攪拌が好ましく、特に20~300rpmとすることが好ましい。10rpm以下のゆるやかな攪拌では粒子同志の融合が起こるためゲル化するし、1,000rpm以上では粒子同志の衝突により不定形ゲル体が生成するので好ましくない。

又、原料であるアルコキシシランの滴下速度は、速すぎても遅すぎても目的とする球状のポリオルガノシルセスキオキサン微粒子が得られない。

一般には、アルカリ金属水酸化物の水溶液の量V₁と滴下するアルコキシシランの量V₂との総

1 1

量V₁+V₂=V(kg)と該アルコキシシランの滴下速度v(g/min)の比v/Vが0.6~6.0(g/kg·min)、特に0.8~4.0の範囲になるように滴下することが好ましい。

このv/Vが6.0より大きい場合は、滴下速度が速すぎるため加水分解・縮合反応の反応熱による温度上昇があり、たとえ温度上昇を制御したとしても不定形ゲル体が生成するため好ましくなく、0.6より小さい場合には、滴下速度が遅すぎるためポリオルガノシルセスキオキサン球状微粒子の成長速度にばらつきが生じ、粒径分布の広い粒子が得られるため好ましくない。

実際の製造に際しては、略30分から6時間の間、好ましくは1時間から4時間の間に滴下を終了させることが好ましい。

又、反応を完結させるため、滴下後約1時間以上の後攪拌を行うことが好ましい。

アルカリ金属水酸化物を含む水溶液と滴下する原料であるアルコキシシランの量比については特に制限はなく、該アルコキシシランのアルコキシ

1 2

基を加水分解するに必要な理論量の2倍以上の水を含む量があればよいが、目的物の球状且つ粒径分布の狭い粒子を得る上から、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液100重量部に対して、アルコキシシラン5~50重量部、特に10~40重量部とすることが好ましい。5重量部以下の場合には、生成粒子が細かすぎて目的の粒径分布のものが得られない。一方、50重量部以上の場合には、副生するアルコールにより加水分解反応が阻害されて反応時間が長くなり、微粒子の成長速度にばらつきが生じ粒径分布の広い粒子となるので好ましくない上、粒子同志の衝突頻度が高くなり、不定形ゲル体の生成等の問題を生じる。

アルカリ性触媒としてアンモニアを用いる場合のアンモニアの濃度としては0.02~10.0重量%の範囲が好ましい。0.02重量%以下では粒子同志の融合が起こりゲル化するし、10.0重量%以上では不定形ゲル体が生成するため好ましくない。

加水分解・縮合反応は、アンモニア水溶液又は

1 3

1 4

水と有機溶剤との混合液の水溶液に、原料であるアルコキシシランを攪拌しながら滴下することにより行うが、別の方法として、該アルコキシシラン及び／又は該アルコキシシランと有機溶剤との混合液を上層にし、アンモニア水溶液及び／又はアンモニアと有機溶剤との混合液を下層にして、これらの界面で加水分解・縮合反応を行わせることもできる（これを以下「界面反応法」とする）。この場合の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、n-ブタノールのようなアルコール類；ジメチルケトン、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類；脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素系溶剤等が例示される。有機溶剤の配合量は特に制限されるわけではないが、水と有機溶剤の合計量100重量部に対し20重量部以下であることが好ましい。

反応温度は特に制限されるものではないが、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同じ理由で0～80℃程度、特に5～50℃とすることが好まし

い。

反応における攪拌条件は、反応を滴下法によって行う場合と界面反応法によって行う場合とで異なる。滴下法においては、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同様の理由で10～1,000rpm、特に20～300rpmとすることが好ましいが、界面反応法においては、目的とする球状の粒子、特に粒度分布の狭い粒子を得るために、2～100rpm程度の攪拌速度とすることが好ましく、特に5～50rpmとすることが好ましい。

攪拌速度が大きすぎると、反応前の原料であるアルコキシシランがアルカリ溶液中に巻き込まれ、アルカリ溶液中で加水分解・縮合反応が急速に起こって粒子同志が付着するので好ましくない。又攪拌速度が小さすぎると、界面反応によって生成する粒子が下層のアルカリ溶液中に分散しにくいので沈降して凝集し、不定形ゲル体が生成する。

従って本発明においては、上記条件により上層の原料であるアルコキシシランの層が消失するまで反応を行い、更に攪拌を続ける。この攪拌時間

15

は、目的とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造量等により異なるが、1～10時間程度が好ましい。

又、アンモニアを触媒として用いる滴下法における原料たるアルコキシシランの滴下速度は、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同様の理由により、アンモニア水溶液又は水と有機溶剤との混合液の量 V_1 と、滴下する原料たるアルコキシシランの量 V_2 との総量 $V_1 + V_2 = V'$ [kg]と該アルコキシシランの滴下速度 v' [g/min]と該 v' / V' が0.6～6.0 [g/kg·min]、好ましくは0.8～4.0 [g/kg·min]の範囲となるように滴下を行う。

実際の製造に際しては、30分～6時間、特に1～4時間の間に滴下を終了させるようにすることが好ましい。

又、アンモニア水溶液又は水と有機溶剤との混合液と原料たるアルコキシシランとの量比については、アルコキシシランのアルコキシ基を加水分解するのに必要な理論量の2倍以上の水を含む量

16

があれば良いが、目的とする球状の、特に粒度分布の狭い粒子を得るために、アルカリ金属水酸化物触媒の場合と同様の理由により、アンモニア水溶液又は水と有機溶剤との混合液100重量部に対して、原料たるアルコキシシランが5～50重量部であることが好ましく、特に10～40重量部とすることが好ましい。

本発明においては必要に応じて、以上の方法により製造した懸濁液中に残存するアルカリ触媒を中和する。アルカリ金属水酸化物触媒を使用した場合には、酸性物質であればいかなる中和剤でも使用することができるが、中和後の洗浄を容易にするためには塩酸、硫酸、炭酸、酢酸、ギ酸等を使用すれば良い。一方アンモニア触媒を使用した場合には、中和剤として酢酸、ギ酸等の有機酸を使用することができるが、中和剤を用いなくても製造した懸濁液を50～100℃に昇温処理することにより容易にアンモニアを除去することもできる。

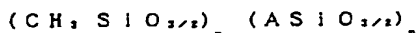
このようにして得られた中性の懸濁液を遠心分

17

18

離法或いは遠心濾過法等により脱水し、得られたペースト状物を100～250℃で加熱乾燥するか、又は懸濁液を直接スプレードライヤー等により乾燥した後ジェットミル粉碎機等を用いて解砕を行うことにより、少なくとも95%以上の収率で球状のポリオルガノシルセスキオキサン粉末が得られる。

このようにして得られたポリオルガノシルセスキオキサンは一般式



(但し、 $n/(m+n)$ は0.001～0.400であり、 m 及び n は正の数である。)で表され、その形状が各々独立した真球状ないし略真球状である。又、反応条件を選択することにより得られた球状ポリオルガノシルセスキオキサン粒子の平均粒子径を0.5～4.0 μm とし、粒径分布が平均粒径の $\pm 30\%$ の範囲内にあるものの割合を80重量%以上にすることも容易である。

本発明で得られる球状ポリオルガノシルセスキ

オキサン微粒子は、各種合成樹脂の充填材及び添加剤として、例えば合成樹脂フィルム、紙などのすべり性の付与や離型性付与及び補強剤として用いられる。又、エポキシ樹脂やウレタン樹脂等をビヒクルとする耐熱塗料の体質顔料として、従来のタルクやマイカ粉の代わりに使用することができる。特に粒径分布を極めて狭くすることができることから、塗料などにおいてその薄膜の厚さが厳しく限定されるような用途に適している。

その他、半導体封止材料としてのエポキシ樹脂の応力緩和剤、磁気記録媒体のテープ滑性改良剤、カーワックスなどのつや出し剤に配合して光沢を保持したままつや出し剤の研磨性や作業性の向上を図る充填剤として、又離型剤に配合してタイヤ用離型剤やウレタン用離型剤のすべり性を向上させる充填剤として、従来のタルクやマイカ粉の代わりに使用することができる。

《発明の効果》

本発明の球状ポリオルガノシルセスキオキサンは、アミノ基、エポキシ基及びビニル基のうち何

19

れかの基を官能基として有しているもので、これをエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の補強剤として用いた場合には、該ポリオルガノシルセスキオキサンの球状微粉末と樹脂中のエポキシ基、アミノ基又はビニル基が結合するので、樹脂の、強度等の機械的諸特性が向上するのみならず、優れた潤滑性、撥水性、離型性等の諸特性の持続性も改善される。

《実施例》

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。
実施例1.

プロペラ型攪拌翼、滴下ロート及び冷却用ジャケット付の60ℓのステンレス製容器に水39.9kg並びにKOH100gを入れて15℃に冷却した。回転数200rpmで攪拌しながらメチルトリメトキシシラン12.920gと3-アミノプロピルトリメトキシシラン895gの混合液を滴下ロートにより2時間かけて滴下し($v/V=2.1\text{g/kg}\cdot\text{min}$)、その間、温度を20

20

℃、攪拌を200rpmとして一定に保った。滴下終了後更に1時間攪拌を継続した後、酢酸107gを添加して中和した。生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱水と水洗を2回くり返してケーキ状にし、次いで乾燥器を用いて含水率が2.0%以下になるまで150℃で乾燥した。

次に、生成した粉末をジェットミルで解砕して自由流動性に優れた白色粉末6.490gを得た。

この白色粉末を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ2 μm の粒径の真球状の微粒子であった。コールターカウンター(MODEL TA-II型)にて上記微粒子の粒径分布を測定したところ平均粒径は1.7 μm であり、1.2～2.2 μm の範囲内に全粒子の87%以上が含まれていた。

得られた粉末のアミノ基含有量(アミノ価)を、下記の方法により測定したところアミノ価は0.029meq/100gであった。

次に、得られた粉末をキシレン中130℃で2時間リフラックスし、乾燥してからアミノ価を測定したところ、リフラックス前との差は認められ

21

22

なかった。この事から、測定されたアミノ基は全てポリオルガノシルセスキオキサン微粒子に結合されたものであることが実証された。

(アミノ価の測定法)

清浄なビーカー(容量100ml)に、試料約1.0gを精秤し、イソプロピルアルコールとトルエンの1:1混合液50mlを加えて充分攪拌分散させた後、自動滴定装置を用いてN/10塩酸溶液で滴定し消費された塩酸量からアミノ価を算出する。

実施例2及び3

第1表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例1と同様の操作を行い、第1表に示すポリオルガノシルセスキオキサン粉末を得た。

第1表

項目	実施例	2	3
配合			
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (g)		10.880	12.920
$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (g)		3.580	—
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_3\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (g)		—	1.112
水 (kg)		39.9	39.9
KOH (g)		100	100
加水分解温度 (°C)		20	20
滴下時間 (時間)		2	2
攪拌回転数 (rpm)		100	150
中和剤 (AcOH) (g)		100	100
v/v (g/kg·min)		2.2	2.2
収量 (g)		6.996	6.701
粒子形状		真球状	真球状
体積平均粒径 (μm)		1.7	1.8
粒径分布*		82	87
アミノ価 (mol/100g)		0.093	0.024

* 粒径分布：平均粒子径の±30%の範囲内に存在する粒子の

全粒子に占める割合

23

実施例4及び5

第2表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例1と同様の操作を行い、第2表に示すポリオルガノシルセスキオキサン粉末を得た。

得られた粉末のエポキシ基含有量(エポキシ価)を、下記の方法により測定したところ第2表に示すような結果が得られた。

次に、得られた粉末をキシレン中で130℃で2時間リフラックスし、乾燥してからエポキシ価を測定したところ、リフラックス前のエポキシ価との差異は認められなかった。この事から、測定されたエポキシ基は全てポリオルガノシルセスキオキサン微粒子に結合されたものであることが実証された。

(エポキシ価の測定法)


試料約2gを正確に秤量して100ml共栓付フラスコに入れ、10mlの塩酸-ジオキサン溶液(濃塩酸1.5mlを精製しジオキサン100mlに混合した溶液で使用直前に調整した溶液を正確に10ml採取する)に溶解した後、得られた溶液を

10分間放置し、次いで中性のエチルアルコールを約20~30ml加えた。過剰の塩酸を、フェノールフタレインを指示薬として0.1N苛性ソーダ溶液で滴定し、計算によりエポキシ基含有量を算出する。

25

26

第 2 表

項 目	実施例	4	5
配 合 量			
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (g)		8.840	8.840
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (g)		1.180	—
 (g)		—	1.230
水 (kg)		39.9	39.9
KOH (g)		100	100
加水分解温度 (°C)		20	20
滴下時間 (時間)		2	2
攪拌回転数 (rpm)		100	100
中和剤 (KOH) (g)		100	100
v/V (g/kg·min)		1.7	1.7
収 量 (g)		4.930	5.083
粒子形状		真球状	真球状
粒径平均粒径 (μm)		1.6	1.5
粒径分布 *		90	88
エポキシ価 (mol/100g)		0.039	0.040

* 粒径分布：平均粒径の±30%の範囲内に存在する粒子の全粒子に占める割合

27

セスキオキサンは、平均粒径が1.9 μmの真球状の微粒子で、平均粒径の±30%の範囲内に全粒子の84%以上が含まれていた。得られた粉末について実施例1と同様にしてアミノ価を測定したところ0.032 mol/100gであった。更に、キシレン中でリフラックス、乾燥した後アミノ価を測定したところ、アミノ価はグリフラ前と差がなかった。

実施例7.

プロペラ型攪拌翼、滴下ロート及び冷却用ジャケット付の60ℓのステンレス製容器に、水39.9 kgとKOH 100 gを入れて15℃に冷却した。回転数200 rpmで攪拌しながらメチルトリメトキシシラン9.520 gとビニルトリメトキシシラン740 gの混合液を滴下ロートにより2時間かけて滴下し($v/V=1.7 \text{ g/kg} \cdot \text{分}$)、その間、温度を20℃、攪拌を200 rpmとして一定に保った。滴下終了後更に1時間攪拌を継続した後、酢酸100 gを添加して中和した。生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱

実施例6.

プロペラ型攪拌翼、遠流器、滴下ロート、スチーム及び冷却用ジャケット付の60ℓのステンレス製容器に28%アンモニア水4 kgと水36 kgを入れ15℃に冷却した。回転数170 rpmで攪拌しながらメチルトリメトキシシラン1.535 gを滴下ロートにより15分かけて滴下し、引き続きメチルトリメトキシシラン11.385 gとγ-アミノプロピルトリメトキシシラン895 gの混合液を滴下ロートにより2時間かけて滴下し($v/V=2.0 \text{ g/kg} \cdot \text{min}$)、その間、温度を20℃、攪拌速度を170 rpmとして一定に保った。滴下終了後、スチームで加熱して80℃で遠流させ、この温度で1時間攪拌を続けた。冷却後、生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱水と水洗を2回くり返してケーキ状にし、次いで乾燥器を用いて含水率が2.0%以下になるまで150℃で乾燥した。生成した粉末をジェットミルで解砕して自由流動性に優れた白色粉末6.620 gを得た。得られたポリオルガノシル

28

水と水洗を2回くり返してケーキ状にした。これを乾燥器を用いて含水率が2.0%以下になるまで150℃で乾燥した。

次に、生成した粉末をジェットミルで解砕して自由流動性に優れた白色粉末4.932 gを得た。

この白色粉末を電子顕微鏡で観察したところ、粒径がほぼ2 μmの真球状の微粒子であった。コールターカウンター(MODEL TA-II型)にて上記微粒子の粒径分布を測定したところ平均粒径が1.7 μmであり、1.2~2.2 μmの範囲内に全粒子の93%以上が含まれていた。

得られた粉末のビニル基含有量(ビニル価)を、下記のW i l s法により測定したところビニル価は0.09 mol/100gであった。次に、得られた粉末をキシレン中で130℃で2時間リフラックスし、乾燥した後同様にしてビニル価を測定したところ、ビニル価はリフラックス前と差がなかった。このことから、測定されたビニル基は全てポリメチルビニルシルセスキオキサン微粒子のものであることが実証された。

29

—500—

30

(W i j s 法による測定方法)

酢酸 15 m l にサンプル約 0.5 g を懸濁させ、これに W i j s 液 (0.2 N 臭化ヨウ素-酢酸溶液) 25 m l を加えて 25℃ で 2 時間恒温の暗所に置き、ビニル基に臭化ヨウ素を反応させる。

次いで 20 重量% のヨウ化カリウム水溶液 15 m l 及び水 100 m l を加えて、遊離するヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウム水溶液にてデンプン終点まで滴定し消費されたヨウ素量からビニル基を算出する。

実施例 8 ~ 11

第 3 表に示す配合及び加水分解縮合時の条件以外は実施例 7 と同様の操作を行い、第 3 表に示すポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末を得た。

第 3 表

項目	実施例	8	9	10	11
メチルトリメトキシシラン (g)		9,860	8,840	8,160	12,240
ビニルトリメトキシシラン (g)		370	1,480	2,220	1,480
水溶液 (kg)		40	40	40	40
KOH (g)		100	100	100	100
加水分解温度 (℃)		20	20	20	20
滴下時間 (時間)		2	2	2	2
攪拌回転数 (rpm)		100	100	100	50
AcOH (g)		100	100	100	100
v/V (g/kg・min)		1.7	1.7	1.7	2.1
収量 (g)		4,954	5,016	5,023	6,615
粒子形状		真球状	真球状	真球状	真球状
平均粒子径 (μm)		1.6	1.8	2.0	1.8
粒度分布*		93	90	88	89
ビニル価 (mol/100g)		0.05	0.19	0.21	0.15

*: 平均粒径の ± 30% の範囲内に存在する粒子の全粒子に占める割合

3 1

実施例 12.

プロペラ型攪拌翼、還流器、滴下ロート、スチーム及び冷却用ジャケット付の 60 l のステンレス製容器に 28% アンモニア水 4 kg と水 36 kg を入れ 15℃ に冷却した。回転数 170 rpm で攪拌しながらメチルトリメトキシシラン 9860 g とビニルトリメトキシシラン 370 g の混合液を滴下ロートにより 2 時間かかって滴下し (v/V = 1.7 g/kg・分)、その間の温度を 20℃、攪拌速度を 170 rpm とし一定に保った。滴下終了後、スチームで加熱して 80℃ で還流させ、この温度で 1 時間攪拌を続けた。冷却後、生成した懸濁液を濾過し、遠心分離器で脱水と水洗を 2 回くり返してケーキ状にした。これを乾燥器を用いて含水率が 2.0% 以下になるまで 150℃ で乾燥した。生成した粉末をジェットミルで解砕して自由流動性に優れた白色粉末 4,942 g を得た。このものは、平均粒径が 1.9 μm の真球状の微粒子で、平均粒径の ± 30% の範囲内に全粒子の 90% 以上が含まれていた。得られた

3 3

粉末について W i j s 法によりビニル価を測定したところ 0.05 mol/100g であった。更にキシレン中でリフラックスし、乾燥してビニル価を測定したがリフラックス前と差はなかった。

実施例 13.

実施例 12 で使用したものと同一ステンレス製容器に 28% アンモニア水溶液 1.25 kg と水 48.75 kg を入れて 15℃ に冷却した。このアンモニア水溶液にメチルトリメトキシシラン 6,690 g とビニルトリメトキシシラン 810 g との混合物を、5 rpm で攪拌機を回しながらアンモニア水溶液に混ざらないようにすみやかに加え、上層がアルコキシシラン層、下層がアンモニア水溶液層となった 2 層状態になるようにした。次いで攪拌速度を 20 rpm にしてアルコキシシランとアンモニア水溶液の界面において反応を進行させた。3 時間反応を続けたところ上層のアルコキシシラン層は完全に消失した。その間、温度を 20℃、攪拌速度を 20 rpm とし一定に保った。反応終了後、実施例 12 の場合と同様に加熱

3 4

還流を行い、生成した懸濁液から実施例 12 の場合と同じ方法によって白色粉末 3, 770 g を得た。

このようにして得たポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末は、平均粒径が $1.8 \mu\text{m}$ の真球状の微粒子で、平均粒径の $\pm 30\%$ の範囲内に全粒子の 92% 以上が含まれていた。得られた粉末のビニル価を測定したところ、 $0.15 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ であった。

比較例 1.

アルコキシシランとしてメチルトリメトキシシラン 6, 690 g とビニルトリメトキシシラン 810 g の混合物を用いる代わりにメチルトリメトキシシラン 7, 480 g を用いた外は実施例 13 と全く同様にして白色のポリメチルシルセスキオキサン粉末 3, 420 g を得た。このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン粉末は、平均粒径が $1.8 \mu\text{m}$ の真球状の微粒子であり、平均粒径の $\pm 30\%$ の範囲内に全粒子の 89% 以上が含まれていた。又、得られた粉末のビニル価は

$0 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ であった。

実施例 14.

両末端ジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、 25°C における粘度が 500 cS のポリメチルビニルシロキサン 100 部と、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、且つメチルヒドロジェンシロキシ単位からなる、 25°C における粘度が 20 cS のポリメチルヒドロジェンシロキサン 5 部を容器に取り、充分に攪拌混合した。次に、得られた混合物に実施例 13 で得られたポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末を第 4 表に示す如く加えてそれぞれ混合し、均一なシリコン組成物 1~3 を得た。

比較のために、ポリメチルビニルシルセスキオキサン粉末の代わりに前記比較例 1 で得たポリメチルシルセスキオキサン粉末、又はアエロジル A-200 (微粉末シリカ、日本アエロジル製、商品名) を用いた外は上記と全く同様にしてシリコン組成物 4 及び 5 を得、更に、ポリメチルビニルシルセスキオキサンを使用しない外は上記と

3 5

全く同様にしてシリコン組成物 6 を得た。

各シリコン組成物 1~6 について、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体 (白金濃度 0.5%) 2 部を加えて均一に混合し、得られたシリコン組成物を厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリエチレンラミネート紙にオフセット印刷機で $1 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように塗布し、 140°C で 30 秒間加熱して硬化させた後、すべり性、離型性及び離型耐久性の各項目について評価を行った。各評価方法は次の通りである。

(すべり性)

処理したフィルムと未処理のフィルムとの静摩擦係数を静摩擦係数測定器 (新東科学製) を用いて測定し、すべり性を評価した。

(離型性)

ポリエチレンラミネート紙のシリコン処理面に、アプリケーションを用いてアクリル溶剤型の粘着剤 BPS-5127 (東洋インキ製造製) を $130 \mu\text{m}$ (ウェット) 塗布し、 100°C で 3 分間乾燥した後 $64 \text{ g} / \text{m}^2$ の上質紙を貼り、 2 Kg

3 6

の圧着ローラーで 1 往復圧着し、室温で 1 日エージングした後オートグラフで剥離力 ($\text{g} / 5 \text{ cm}$) を測定して離型性を評価した。

(離型耐久性)

ポリエチレンテレフタレートフィルムのシリコン処理面にルシラー 31B テープ (日東電工製、商品名) を貼り、 2 Kg の圧着ローラーで 1 往復圧着した後手ではがし、離型がスムーズにいかなくなるまでこの操作を繰り返し、下記の基準に基づいて評価した。

離型回数	評価基準
20 回 <	○
5 ~ 20 回	△
5 回 >	×

各評価の結果は第 4 表に示した通りである。

3 7

3 8

第 4 表

項 目	組 成 物 NO.	本 発 明						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
配 合 (部)	ポリメチルビニルシロキサン	100	100	100	100	100	100	5	5	6
	ポリメチルハイドロジェンシロキサン	5	5	5	5	5	5	100	100	100
	ポリメチルビニルシルセスキオキサン	5	20	50				5	5	5
	ポリメチルシルセスキオキサン				20					
評 価	アエロジルA-200									
	白金触媒	2	2	2	2	2	2	5	2	2
	静電係数	0.17	0.12	0.11	0.13	0.22	0.20			
	割断強度 (g/cm ²)	120	200	250	153	235	136			
	離型耐性	○	○	○	×	×	△			

第 4 表の結果は、本発明の組成物が優れたすべり性を有するのみならず、特に離型性において従来のものに比して耐久性が優れていることを実証するものである。

実施例 15.

エビコート 828 (シエル化学特製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の商品名; エポキシ当量 190~210、分子量 330) 100 部にトリエチレンテトラミン 10 部、実施例 1 で得られたアミノ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン粉末 10 部を配合し、室温で 10 分間混合攪拌してエポキシ樹脂組成物 A を得た。同様にして、アミノ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン粉末の代わりに実施例 4 で得られたエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン粉末 10 部を配合し、上記と同様にしてエポキシ樹脂組成物 B を得た。

比較組成物として、アミノ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン粉末の代わりに比較例 1 で得られたポリメチルシルセスキオキサン粉末又はアエロジル A 200、10 部を配合して上記と同様

3 9

にしてエポキシ樹脂組成物 C 及び D を得た。

このようにして得られた樹脂組成物を、成型金型に流し込んで 150℃ で 3 時間加熱硬化させた。

得られた成型物の破断面を電子顕微鏡で観察して、エポキシ樹脂と微粉末粒子との密着性と相溶性を評価したところ、第 5 表の結果が得られた。

第 5 表

項 目	樹脂組成物	本 発 明				比 較 例	
		A	B	C	D	C	D
配 合 (部)	エビコート 828	100	100	100	100	100	100
	トリエチレンテトラミン	10	10	10	10	10	10
	アミノ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン	10					
	エポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン		10				
エポキシ樹脂との密着性	ポリメチルシルセスキオキサン					10	
	アエロジル A-200						10
		良好	良好	不良	不良		

4 1

4 2

第5表の結果は、本発明の微粉末微粒子がエポキシ樹脂との相溶性が良好で極めて良く密着することを実証するものであり、これによって、本発明の微粒子を使用することにより得られる緒特性の持続性が著しく改善されることが理解される。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 滝田清輝